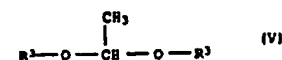
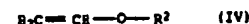
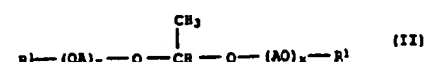
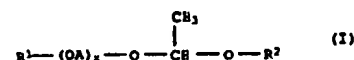


PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

78 87

| | | |
|--|-----------|---|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 43/315, C11D 1/72, C08G 65/32, C07C 41/54</p> | A1 | <p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/13260</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Mai 1995 (18.05.95)</p> |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/03631</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 4. November 1994 (04.11.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 43 38 394.7 10. November 1993 (10.11.93) DE P 43 38 395.5 10. November 1993 (10.11.93) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOLF, Gerhard [DE/DE]; Plankstadter Strasse 11, D-68775 Ketsch (DE). BURKHART, Bernd [DE/DE]; Ruchheimer Strasse 10, D-67112 Mutterstadt (DE). OFTRING, Alfred [DE/DE]; Im Röhrich 49, D-67098 Bad Dürkheim (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> | | <p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> |
| <p>(54) Title: METHOD OF PRODUCING MIXTURES OF LOW-FOAMING NON-IONIC SURFACTANTS WITH AN ACETAL STRUCTURE</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GEMISCHEN SCHAUMARMER NICHT-IONISCHER TENSIDE MIT ACETALSTRUKTUR</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns the production of mixtures of low-foaming non-ionic surfactants with an acetal structure, the mixtures containing: A) 70 to 99 % by wt. of one or more unsymmetrical acetals (I) in which R¹ is a C₁-C₃₀ alkyl group, a C₃-C₃₀ alkenyl group or a C₇-C₃₀ aralkyl or alkaryl group, R² is a C₁-C₁₀ alkyl group, A is a 1,2-alkylene group with 2 to 4 C-atoms and x can take values from 1 to 50; and B) 1 to 30 % by wt. of one or more symmetrical acetals (II) in which R¹, A and x are as defined above, by reacting alkoxyates (III) R¹-(OA)_x-OH with vinyl ethers (IV) H₂C=CH-O-R² in the presence of protonic acids or Lewis acids as catalysts, the reaction being carried out in the presence of one or more acetaldehyde dialkylacetals (V), in which R³ is a C₁-C₁₀ alkyl group and R² and R³ may be the same or different, in an amount corresponding to 0.1 to 20 moles of the compounds of formula (V) per mole of the compounds of formula (III) or in the presence of protonic acids as catalysts, the catalysts used being organic acids with a pK_s-value of 1 to 7 for the first dissociation stage of the acids in water.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Herstellung von Gemischen schaumarmer nichtionischer Tenside mit Acetalstruktur, enthaltend A) 70 bis 99 Gew.-% eines oder mehrerer unsymmetrischer Acetale (I), wobei R¹ einen C₁- bis C₃₀-Alkylrest, einen C₃- bis C₃₀-Alkenylrest oder einen C₇- bis C₃₀-Aralkylrest oder -Alkarylrest bezeichnet, R² einen C₁- bis C₁₀-Alkylrest bedeutet, A für eine 1,2-Alkylengruppe mit 2 bis 4 C-Atomen steht und x Werte von 1 bis 50 annehmen kann, und B) 1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer symmetrischer Acetale (II), wobei die Variablen R¹, A und x die oben genannten Bedeutungen haben, durch Umsetzung von Alkoxyaten (III) R¹-(OA)_x-OH mit Vinylethern (IV) H₂C=CH-O-R² in Gegenwart von Protonensäuren oder Lewis-Säuren als Katalysatoren, indem man die Umsetzung in Gegenwart eines oder mehrerer Acetaldehyd-dialkylacetale (V), wobei R³ einen C₁- bis C₁₀-Alkylrest bezeichnet und R² und R³ dieselbe oder verschiedene Bedeutungen haben können, in einer Menge von 0,1 bis 20 mol der Verbindungen (V) pro Mol (III) durchführt, oder in Gegenwart von Protonensäuren als Katalysator, indem man als Katalysatoren organische Säuren mit einem pK_s-Wert von 1 bis 7, bezogen auf die erste Dissoziationsstufe der Säuren in Wasser, einsetzt.</p> | | |



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | GA | Gabon | MR | Mauretanien |
| AU | Australien | GB | Vereinigtes Königreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GE | Georgien | NE | Niger |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | IE | Irland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BY | Belarus | JP | Japan | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | KZ | Kasachstan | SK | Slowakei |
| CM | Kamerun | LI | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CN | China | LK | Sri Lanka | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| ES | Spanien | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | ML | Malji | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-ionischer Tenside mit Acetalstruktur

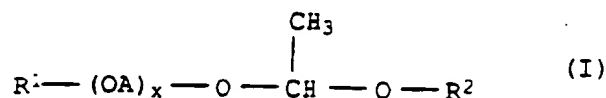
5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nichtionischer Tenside mit Acetalstruktur, die

10

- A) 70 bis 99 Gew.-% eines oder mehrerer unsymmetrischer Acetale der allgemeinen Formel I

15



in der

20

R^1 einen C_1 - bis C_{30} -Alkylrest, einen C_3 - bis C_{30} -Alkenylrest oder einen C_7 - bis C_{30} -Aralkylrest oder -Alkarylrest bezeichnet,

25

R^2 einen C_1 - bis C_{10} -Alkylrest bedeutet,

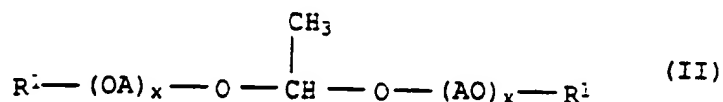
A für eine 1,2-Alkylengruppe mit 2 bis 4 C-Atomen steht und

x Werte von 1 bis 50 annehmen kann, und

30

- B) 1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer symmetrischer Acetale der allgemeinen Formel II

35

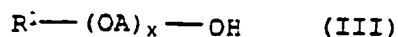


40

in der die Variablen R^1 , A und x die oben genannten Bedeutungen haben,

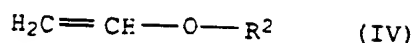
enthalten, durch Umsetzung von Alkoxylaten der allgemeinen Formel III

45



2

mit Vinylethern der allgemeinen Formel IV



5

in Gegenwart von Säuren als Katalysatoren.

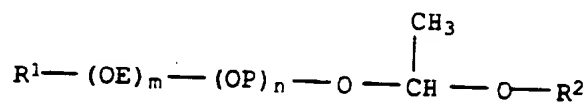
Da ein Teil dieser Tensidgemische neue Stoffe darstellt, betrifft die vorliegende Erfindung weiterhin diese neuen Gemische.

10

Wasch- und Reinigungsprozesse in Industrie, Gewerbebetrieben und Haushalt verlangen heutzutage immer mehr nach oberflächenaktiven Substanzen, welche sich zum einen vor allem durch Alkali-stabilität, Schaumarmut und effektive Schaumdämpfung auszeichnen, 15 zum anderen sich durch eine schnelle und totale biologische Abbaubarkeit hervorheben.

Auf der Suche nach Verbindungen, die diesen Anforderungen gerecht werden, wurden Alkylalkoxylate mit einer Acetal-Struktur vorge- 20 schlagen, beispielsweise in der DE-A 22 52 186 (1) Verbindungen des Typs

25



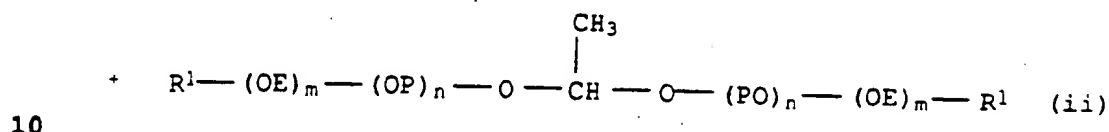
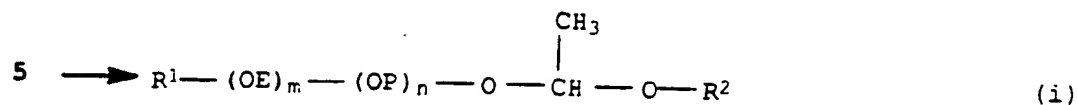
wobei R^1 einen langkettigen gesättigten oder ungesättigten Alkyl-
rest oder einen Alkylarylrest bezeichnet, E Ethylen und P
30 Propylen bedeutet, m und n eine Zahl von 1 bis 30 bzw. 5 bis 50
sein kann, R^2 eine kürzere Alkylkette mit 1 bis 10 Kohlenstoff-
atomen oder ein Rest mit der Formel $\text{R}^1-(\text{EO})_m-(\text{PO})_n$ darstellt.

Die Herstellung derartiger Acetale wird in der obigen Offen-
35 legungsschrift unter Katalyse starker Protonensäuren oder Lewis-
säuren beschrieben, wobei erwähnt wird, daß durch Variation der
Temperatur unterschiedliche Produkte erhalten werden:

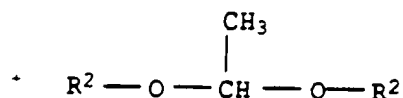
40

45

3



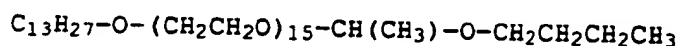
10



So wird bei Temperaturen < 30°C bevorzugt Produkt (i) gebildet,
 15 während bei Temperaturen > 30°C mit steigenden Temperaturen
 Produkt (ii) gebildet wird.

Die US-A 3 244 753 (2) betrifft die Umsetzung von Alkylalkoxy-
 laten mit Vinylethern unter Katalyse starker Protonensäuren und
 20 unter Zusatz von phosphorhaltigen Säuren zwecks farbaufhellender
 Wirkung, allerdings wird die Umsetzung nur über die OH-Zahl
 quantifiziert und eine Produkt-Zusammensetzung der verschiedenen
 Acetale nicht angegeben.

25 In Beispiel 1 dieser US-Patentschrift wird die Herstellung der
 Verbindung



30 durch Umsetzung von oxethyliertem Tridecylalkohol mit n-Butyl-
 vinylether in Gegenwart von katalytischen Mengen p-Toluolsulfon-
 säure und hypophosphoriger Säure bei 35 bis 40°C beschrieben, da-
 bei wird das Acetal in einer Ausbeute von 94 % und mit heller
 Farbe erhalten.

35

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein kostengün-
 stiges und einfaches Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem
 die Umacetalisierung der Verbindung I zur Verbindung II weitge-
 hend vermieden, Verbindung I in hohen Ausbeuten erhalten und
 40 hellfarbiges Produkt erzeugt wird. Begründet wird diese Ziel-
 setzung durch den Tatbestand, daß Verbindungen des Typs I eine
 wesentlich besser biologische Abbaubarkeit zeigen als
 Verbindungen des Typs II.

45

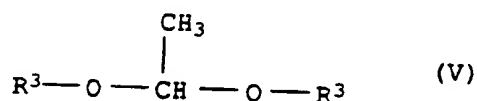
4

Weiterhin ist es wünschenswert, aus Wirtschaftlichkeitsgründen nur einen Katalysator einzusetzen, der gleichzeitig die Umsetzung im gewünschten Sinne lenkt und dabei hellfarbiges Produkt liefert.

5

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren in Gegenwart von Protonensäuren oder Lewis-Säuren als Katalysatoren gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Umsetzung in Gegenwart eines oder mehrerer Acetaldehyd-dialkylacetale der all-

10 gemeinen Formel V



15

in der R^3 einen C_1 - bis C_{10} -Alkylrest bezeichnet, wobei R^2 und R^3 dieselbe oder verschiedene Bedeutungen haben können, in der Menge von 0,1 bis 20 mol der Verbindungen V pro Mol III durchführt.

20

Überraschend wurde gefunden, daß durch den Zusatz der Verbindungen V, die praktisch hierbei auch als Lösungsmittel dienen, die Ausbeute an den erwünschten Produkten I wesentlich erhöht werden kann. Zum anderen wird dadurch erreicht, daß bei

25

der exothermen Reaktion die Reaktionstemperaturen von ca. 20°C auf $> 30^\circ\text{C}$ erhöht werden können und damit eine aufwendige, energetisch ungünstige Kühlung des Reaktionsgemisches bei der betrieblichen Realisierung vermieden werden kann.

30 Die als Lösungsmittel und Reaktionspartner eingesetzten Acetaldehyd-dialkylacetale V lassen sich leicht aus dem entsprechenden Alkylvinylether und dem Alkylalkohol unter Säure-Katalyse bei 50 bis 100°C herstellen. Bei dieser Herstellung tritt - bedingt durch die gleichartigen Alkylreste - das Problem der Umacetali-

35 sierung und damit die Erzeugung eines Produktgemisches nicht auf. Die Acetaldehyd-dialkylacetale V entstehen bei dieser Umsetzung nahezu quantitativ und werden nach Neutralisation und Destillation in Ausbeuten $> 95\%$ erhalten. Die bei der Acetalisierung der Alkoxyate III zu den Produkten I eingesetzten Acetaldehyd-dial-

40 kylacetale V können nach der Umsetzung durch Destillation leicht abgetrennt und problemlos in mehreren Synthese-Cyclen wiedereingesetzt werden. Dies ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber einem Überschuß an Alkylvinylether, wie er in (1) vorgeschlagen wird, da dieser Vinylether-Überschuß - bedingt durch Verunreinigungen,

45 z.B. Acetalbildungen - nicht bedenkenlos wiedereingesetzt werden kann.

5

Die cyclischen oder vorzugsweise acyclischen Alkylreste R^3 der Acetaldehyd-dialkylacetale V können 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome enthalten. Insbesondere kommen hierfür verzweigte C_3 - oder C_4 -Alkylreste in Betracht, in ganz besonderem Maße eignet sich der iso-Butyl-Rest. Bevorzugt werden auch solche Acetaldehyd-dialkylacetale V, bei denen R^3 dieselbe Bedeutung wie R^2 , d.h. wie der Alkylrest in den Vinylethern IV, hat.

Der Einsatz von Acetaldehyd-dialkylacetalen V hat den Vorteil, daß die Reaktionstemperatur der Umsetzung von III mit IV auf 30 bis 80°C, vorzugsweise 35 bis 70°C, insbesondere 40 bis 60°C, gesteigert werden kann. Dies führt zu einem dazu, daß eine kostenintensive Kühlung bei der Reaktionsführung entfällt, und zum anderen, daß mögliche Viskositätsprobleme, wie sie besonders bei Temperaturen < 30°C bei der Reaktion ohne Lösungsmittel auftreten, vermieden werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird das Acetaldehyd-dialkylacetal V im Reaktionsgefäß vorgelegt und gleichzeitig werden Vinylether IV und separat eine Mischung aus Alkoxylat III und Katalysator zudosiert. Dabei wird gewährleistet, daß der Vinylether IV sofort mit dem Alkohol zum gewünschten Produkt I abreagiert und dadurch unnötige Farbschädigungen des Produktes vermieden werden, die durch einen lokalen Überschuß des Vinylethers in Gegenwart starker Säurekonzentration durch Polymerisations-Reaktionen entstehen.

Das molare Verhältnis von Acetaldehyd-dialkylacetal V zu Alkoxylat III beträgt 0,1:1 bis 20:1, vorzugsweise 0,5:1 bis 10:1. Der Alkylrest R^3 in V muß selbstverständlich identisch sein mit dem Alkylrest R^2 des eingesetzten Alkylvinylethers III, falls man keine Gemische bezüglich der Alkylkette erhalten will, was bevorzugt wird. Sind jedoch Gemische bezüglich dieses Alkylrestes möglich und erwünscht, lassen sich auch Acetaldehyd-dialkylacetale V und Alkylvinylether III mit unterschiedlichen Alkylresten einsetzen. Alkoxylat III und zu Alkylvinylether IV werden üblicherweise äquimolar oder annähernd äquimolar eingesetzt. Ein Überschuß an Vinylether IV zum Erreichen von hohen Gehalten an I ist nicht nötig.

Weiterhin wurde das eingangs definierte Verfahren in Gegenwart von Protonensäuren als Katalysatoren gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Katalysatoren organische Säuren mit einem pK_s -Wert von 1 bis 7, bezogen auf die erste Dissoziationsstufe der Säuren in Wasser, einsetzt.

6

Überraschend wurde gefunden, daß bei der Umsetzung von Alkoxy-
laten III mit Alkylvinylethern IV durch Einsatz solcher milder
organischer Säuren die Umacetalisierung unter Bildung der symme-
trischen Acetale II weitestgehend zurückgedrängt werden kann und
5 somit die unsymmetrischen Acetale I in hohen Ausbeuten zur Verfü-
gung steht. Zudem wurde überraschend gefunden, daß die Reaktion
bei höheren Temperaturen als die Umsetzung mit starken organi-
schen Säuren, Mineral- oder Lewissäuren durchführbar ist. Dies
führt dazu, daß auf ein Lösungsmittel, das bei Temperaturen $< 30^{\circ}\text{C}$
10 wegen der oftmals erhöhten Viskosität praktischerweise zugesetzt
werden muß, verzichtet werden kann. Zudem sind starke
Verfärbungen des Produktes, wie sie bei starken Mineral-,
Lewis- oder starken organischen Säuren bei erhöhten Temperaturen
($> 50^{\circ}\text{C}$) leicht auftreten, nicht mehr zu beobachten.

15

Bei den eingesetzten milden organischen Säuren, die weitere funk-
tionelle Gruppen wie Hydroxyl-, Carbonyl-, Nitrilgruppen,
olefinische Doppelbindungen, Arylreste oder Halogenatome enthal-
ten können, handelt es sich um Säuren mit pK_s -Werten von 1 bis 7,
20 vorzugsweise 1,2 bis 5, insbesondere 1,5 bis 4, bezogen auf die
erste Dissoziationsstufe der Säuren in Wasser. Insbesondere sind
diese organische Säuren Carbonsäuren. Als Beispiele können ge-
nannt werden: Oxalsäure, Citronensäure, Nitrilotriessigsäure,
Weinsäure, Fumarsäure, Terephthalsäure, Äpfelsäure, Propionsäure,
25 Salicylsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Acryl-
säure, Methacrylsäure, Milchsäure, Phthalsäure, Malonsäure,
Benzoessäure, Essigsäure, Ameisensäure, α -Halogencarbonsäuren,
z.B. Chloressigsäure oder Dichloressigsäure, Propiolsäure,
Citraconsäure und Maleinsäure. Bevorzugt werden hiervon Ameisen-
30 säure, Essigsäure, Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure, Phthal-
säure, Terephthalsäure, Fumarsäure und insbesondere Maleinsäure.

Die Katalysatoren werden in der Regel nach erfolgter Umsetzung
mit einer üblichen Base neutralisiert.

35

Für die Erzielung der gewünschten Effekte, insbesondere der Er-
zeugung hellfarbiger Produkte, ist keine weitere Katalysator-
komponente als die genannten milden organischen Säuren erforder-
lich.

40

Die Katalysator-Konzentration liegt hierbei im üblicherweise ver-
wendeten Bereich und beträgt in der Regel 0,1 bis 10 mol-%, vor-
zugsweise 0,3 bis 7 mol-%, insbesondere 0,5 bis 5 mol-%, bezogen
auf eingesetzten Vinylether IV.

45

Die Umsetzungstemperatur liegt normalerweise bei Verwendung der genannten milden organischen Säuren bei 50 bis 150°C, vorzugsweise bei 60 bis 130°C, insbesondere bei 70 bis 100°C.

- 5 Die Reaktion wird in der Regel so durchgeführt, daß die Vinyl-ether-Komponente im Reaktionsgefäß vorgelegt und mit den milden organischen Säuren als saurem Katalysator versetzt wird. Sodann wird auf die Umsetzungstemperatur erwärmt und die Alkoxyat-Komponente zudosiert. Es folgen meist Nachrührzeiten von 0,25 bis
- 10 20 h, je nach Säure-Stärke und Säure-Konzentration des eingesetzten Katalysators. In der Regel werden jedoch nur Nachrührzeiten von 0,25 bis 5 h, beim bevorzugten Einsatz von Maleinsäure 0,25 bis 1 h benötigt. Die Reaktionsführung kann auch invers, d.h. durch Vorlegen des Alkoxyats oder Alkoxyat/Katalysator-Gemisches und Zudosieren des Vinylether/Katalysator-Gemisches bzw.
- 15 Vinylethers durchgeführt werden. Die Alkoxyat-Komponente und die Vinylether-Komponente werden üblicherweise äquimolar oder annähernd äquimolar eingesetzt. Ein Überschuß an Vinylether zum Erreichen von hohen Gehalten an unsymmetrischem Acetal I ist nicht
- 20 erforderlich.

- Als geradkettige oder verzweigte Alkyl- und Alkenylreste R^1 seien beispielsweise genannt: n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, iso-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl,
- 25 n-Tridecyl, iso-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl, Oleyl, Linolyl und Linolenyl. Die Reste R^1 sind vorzugsweise geradkettig oder nur in geringem Umfang verzweigt, d.h. sie enthalten maximal 3-Methyl- oder Ethylseitenketten.

30

- Je nach der Herkunft des bei der Synthese eingesetzten Alkohols handelt es sich bei R^1 um Reste von natürlich vorkommenden Fettalkoholen oder vorzugsweise von synthetisch hergestellten Oxo- oder Ziegler-Alkoholen. Beispiele für gut einsetzbare nach
- 35 der Oxosynthese hergestellten Alkohole sind C_{10} -, C_{13} - und C_{15} -Alkohole sowie C_9/C_{11} -, C_{10}/C_{12} -, C_{12}/C_{14} -, C_{13}/C_{15} - und C_{16}/C_{18} -Alkanolgemische. Beispiele für gut einsetzbare nach der Ziegler-Synthese hergestellte Alkohole sind C_8/C_{10} -, C_{10}/C_{12} -, C_{12}/C_{14} -, C_{12}/C_{16} -, C_{16}/C_{18} - und C_{16}/C_{20} -Alkanolgemische.

40

Da die bei der Synthese eingesetzten Alkohole in der Regel statistische Homologen- und auch Isomerengemische darstellen, ist es zweckmäßig, bei den Resten R^1 von einer durchschnittlichen Anzahl der C-Atome zu sprechen.

45

Bevorzugt werden für R^1 Alkyl- oder Alkenylreste mit 8 bis 20 C-Atomen, insbesondere mit 10 bis 18 C-Atomen. Besonders vorteilhaft sind solche Reste R^1 , die auf die C_{10} -Fraktion, die C_{13} -Fraktion, den C_{10}/C_{12} -, den C_{12}/C_{14} -, den C_{13}/C_{15} - oder den C_{16}/C_{18} -Schnitt eines nach der Oxosynthese erhaltene Alkohols zurückgeführt werden können.

Die Variable R^1 kann auch für Aralkylreste, insbesondere Phenylalkylreste, oder Alkarylrest, insbesondere Alkylphenylreste, vorzugsweise mit jeweils insgesamt 8 bis 20 C-Atomen, stehen. Beispiele hierfür sind: Benzyl, β -Phenylethyl, 4-Phenylbutyl, ω -Phenyldecyl, ω -Phenylododecyl, o-, m- oder p-Tolyl, o-, m- oder p-Ethylphenyl, o-, m- oder p-Butylphenyl, p-Decylphenyl oder p-Dodecylphenyl.

15

Die 1,2-Alkylengruppen A bezeichnen insbesondere die Ethylen-, daneben aber auch die Propylen-, 1,2-Butylen- und 2,3-Butylengruppe. Dabei kann jede Gruppe A auch ein statistisches Gemisch aus mehreren der genannten 1,2-Alkylengruppen oder eine aus bis zu drei einheitlichen Blöcken dieser Alkylengruppen aufgebaute Gruppe bezeichnen; bevorzugt werden jedoch 1,2-Alkylengruppen A, die nur eine einzige Baueinheit enthalten.

Der Alkoxylierungsgrad x beträgt vorzugsweise 2 bis 15, insbesondere 3 bis 12, wobei diese Zahlen als Durchschnittswerte für statistische Verteilungen von Alkoxylierungsprodukten anzusehen sind.

Die cyclischen oder vorzugsweise acyclischen Alkylreste R^2 der eingesetzten Vinylether IV können 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome enthalten. Insbesondere kommen hierfür verzweigte C_3 - oder C_4 -Alkylreste in Betracht, in ganz besonderem Maße eignet sich der iso-Butyl-Rest.

Als Katalysatoren für die Umsetzung von III mit IV eignen sich Lewis-Säuren, z.B. BF_3 , $SbCl_5$ oder $TiCl_4$, starke Mineralsäuren, z.B. Salzsäure (insbesondere in wasserfreier Form als Chlorwasserstoff), Schwefelsäure oder Phosphorsäure, oder starke organischen Säuren, z.B. Trifluormethansulfonsäure, Methansulfonsäure, Trifluoressigsäure, Dodecylbenzolsulfonsäuren oder Toluolsulfonsäuren.

Bevorzugt werden hiervon Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Dodecylbenzolsulfonsäure und insbesondere p-Toluolsulfonsäure. Diese Katalysatoren werden in den hierfür üblichen Mengen eingesetzt. Für die Erzielung der

9

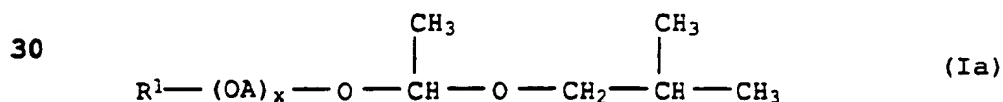
gewünschten Effekte, insbesondere der Erzeugung hellfarbiger Produkte, ist keine weitere Katalysatorkomponente erforderlich.

Die Katalysatoren werden in der Regel nach erfolgter Umsetzung mit einer üblichen Base neutralisiert.

Die erfindungsgemäße Reaktionsführung führt zu Produktgemischen, die bevorzugt das unsymmetrische Acetal I beinhalten. Diese Produktgemische enthalten vorzugsweise 75 bis 98 Gew.-% der Verbindungen I und 2 bis 25 Gew.-% der Verbindungen II, vor allem 80 bis 95 Gew.-% I und 5 bis 20 Gew.-% II, insbesondere 83 bis 92 Gew.-% I und 8 bis 17 Gew.-% II bei Einsatz der Acetaldehyd-dialkylacetale bzw. 82 bis 94 Gew.-% I und 6 bis 18 Gew.-% II bei Verwendung milder organischer Säuren als Katalysatoren. Daneben können beispielsweise noch geringe Mengen an Acetaldehyd-dialkylacetalen, welche bei der Umacetalisierung von I zu II entstehen, vorliegen. Das Überwiegen von I führt zu einer verbesserten biologischen Abbaubarkeit der Produkte. Gleichzeitig sind die Produkte alkalistabil, schaumarm und besonders für Reinigungsprozesse mit hoher mechanischer Belastung, z.B. der Geschirrspülwäsche oder der gewerblichen Flaschenwäsche, geeignet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindungen sind auch Gemische schaumarmer nichtionischer Tenside mit Acetalstruktur, welche

A) 70 bis 99 Gew.-% eines oder mehrerer unsymmetrischer Acetale der allgemeinen Formel Ia

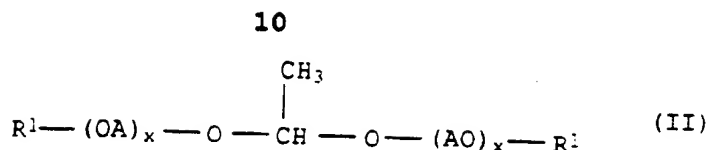


in der

R¹ einen C₁- bis C₃₀-Alkylrest, einen C₃- bis C₃₀-Alkenylrest oder einen C₇- bis C₃₀-Aralkylrest oder -Alkarylrest bezeichnet,

A für eine 1,2-Alkylengruppe mit 2 bis 4 C-Atomen steht und x Werte von 1 bis 50 annehmen kann, und

B) 1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer symmetrischer Acetale der allgemeinen Formel II



5

in der die Variablen R^1 , A und x die oben genannten Bedeutungen haben,

enthalten.

10

Diese Gemische weisen besonders gute anwendungstechnische Eigenschaften auf.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher beschreiben.

Herstellung von Acetaldehyd-diisobutylacetal

37 g (0,5 mol) iso-Butanol wurden in einem Kolben vorgelegt und mit 0,657 g (0,003 mol) p-Toluolsulfonsäure versetzt. Es wurde auf 60°C erhitzt und innerhalb 1 h wurden unter Rühren 50 g (0,5 mol) Vinylisobutylether zugesetzt. Danach wurde bei 60°C noch 30 min nachgerührt, mit Na_2CO_3 neutralisiert, filtriert und unter Normaldruck destilliert. Die Ausbeute betrug 84 g (96,9 %).

25

Beispiel 1

200 g Acetaldehyd-diisobutylacetal wurden im Kolben vorgelegt und unter Rühren auf 40°C erwärmt. Separat wurden 4,9 g p-Toluolsulfonsäure mit 326 g (0,5 mol) Fettalkoholethoxylat (C_{12} - C_{18} -Fettalkohol-Gemisch umgesetzt mit 10 mol Ethylenoxid) gemischt. Gleichzeitig wurden nun 50 g (0,5 mol) Vinylisobutylether und die Fettalkoholethoxylat/Katalysator-Mischung innerhalb von 2 h in den Kolben zudosiert. Nach Dosierende wurde noch 30 min nachgerührt, mit Na_2CO_3 neutralisiert, filtriert und unter Wasserstrahlvakuum das überschüssige Acetaldehyd-diisobutylacetal weitgehend abdestilliert. Man erhielt 380 g eines klaren, farblosen Produktes. Die Zusammensetzung - auch der weiteren Beispiele - ist in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben.

40

Beispiele 2 und 3

Analog Beispiel 1 wurden 100 g bzw. 300 g Acetaldehyd-diisobutylacetal eingesetzt.

45

11

Vergleichsbeispiel A

Es wurde 50 g (0,5 mol) Vinylisobutylether im Kolben vorgelegt, auf 40°C erwärmt und innerhalb von 2 h das in Beispiel 1 beschriebene Fettalkoholethoxylat/Katalysator-Gemisch zudosiert. Nach 30 min Nachrührzeit, Neutralisation und Filtration erhielt man ein dunkelbraun gefärbtes Produkt.

Vergleichsbeispiel B

10

In den Kolben wurden gleichzeitig bei 40°C 50 g (0,5 mol) Vinylisobutylether und das in Beispiel 1 beschriebene Fettalkoholethoxylat/Katalysator-Gemisch zugetropft. Hierbei konnte aus technischen Gründen erst nach 10 % der 2-stündigen Dosierzeit eine effektive Rührung durchgeführt werden. Die Aufarbeitung erfolgte analog Beispiel 1.

Vergleichsbeispiel C

20 Es wurde im Kolben die in Beispiel 1 beschriebene Fettalkoholethoxylat/Katalysator-Mischung vorgelegt und Vinylisobutylether innerhalb von 2 h zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgte analog Beispiel 1.

25 Vergleichsbeispiel D

100 g Methyl-tert.-butylether wurden im Kolben vorgelegt, mit 50 g (0,5 mol) Vinylisobutylether versetzt und bei 20°C belassen. Zu dieser Mischung wurde die in Beispiel 1 beschriebene Fettalkoholethoxylat/Katalysator-Mischung innerhalb von 2 h zudosiert. Die Aufarbeitung erfolgte analog Beispiel 1.

Vergleichsbeispiel E

35 Beispiel D wurde bei 40°C wiederholt.

Vergleichsbeispiel F

100 g Methyl-tert.-butylether wurde mit 4,9 g p-Toluolsulfonsäure vermischt und bei 20°C belassen. Separat und gleichzeitig wurden Fettalkoholethoxylat und Vinylisobutylether innerhalb von 2 h zudosiert. Die Aufarbeitung erfolgte analog Beispiel 1.

45

12

Vergleichsbeispiel G

Analog zu Beispiel 1 wurden die entsprechenden Mengen Acetaldehyd-diisobutylacetal, Isobutylvinylether und p-Toluolsulfonsäure im Kolben bei 20°C vorgelegt und das Fettalkoholethoxylat zudosiert. Während der Dosierung beobachtete man eine zunehmende, starke Verfärbung des Produktes. Dies wurde auch beobachtet, wenn Acetaldehyd-diisobutylacetal als Lösungsmittel weggelassen wurde.

10 Vergleichsbeispiel H

Analog zu Beispiel 1 wurden die entsprechenden Mengen Acetaldehyd-diisobutylacetal und p-Toluolsulfonsäure vorgelegt und bei 20°C separat, aber gleichzeitig die entsprechenden Mengen Fettalkoholethoxylat und Vinylisobutylether zudosiert. Man beobachtete während der Dosierung eine starke Verfärbung des Produktes.

20

25

30

35

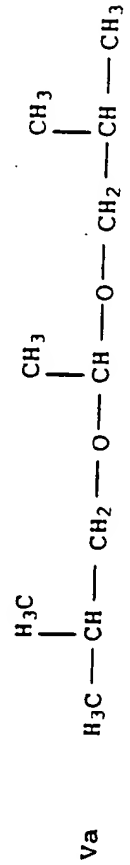
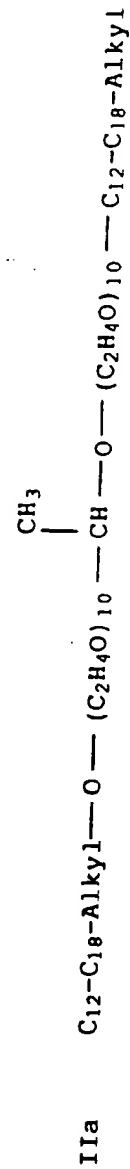
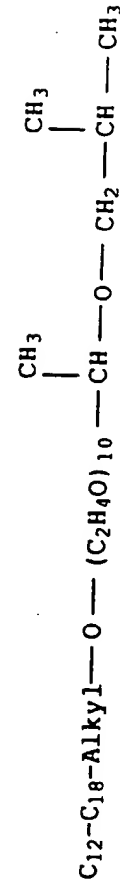
40

45

Tabelle 1
Zusammensetzungen und Ergebnisse

| Beispiel Nr. | Temperatur [°C] | OH-Zahl [mg KOH/g] | Ib [Gew.-%] | Iia [Gew.-%] | Va [Gew.-%] | Farbe |
|--------------|--------------------|-----------------------|----------------|-----------------|----------------|-------------|
| 1 | 40 | 4,7 | 88,5 | 10,0 | 1,5 | farblos |
| 2 | 40 | 5,4 | 89,8 | 8,4 | 1,8 | farblos |
| 3 | 40 | 3,8 | 85,1 | 12,1 | 2,8 | farblos |
| A | 40 | 6,5 | 54,8 | 37,3 | 7,8 | dunkelbraun |
| B | 40 | 5,5 | 65,0 | 29,2 | 5,8 | gelb |
| C | 40 | 6,6 | 53,5 | 37,5 | 9,0 | gelb |
| D | 20 | 6,4 | 78,0 | 20,3 | 1,7 | hellgelb |
| E | 40 | 6,1 | 61,3 | 35,0 | 3,7 | gelb |
| F | 20 | 6,4 | 67,3 | 27,7 | 5,1 | dunkelbraun |
| G | 20 | 6,0 | 77,2 | 18,2 | 4,5 | dunkelbraun |
| H | 20 | 6,3 | 79,7 | 17,0 | 3,1 | dunkelbraun |

Strukturen der Komponenten:



Beispiel 4

75 g (0,75 mol) Vinylisobutylether wurden in einem Kolben vorgelegt und mit 4 g (0,035 mol) Maleinsäure versetzt. Das Gemisch wurde auf 70°C erwärmt. Unter starkem Rühren wurden 480 g (0,75 mol) eines Additionsproduktes aus einem C₁₂-C₁₈-Fettalkoholgemisch mit 9,5 mol Ethylenoxid (OH-Zahl 89 mg KOH/g) innerhalb von 1 h zudosiert, wobei die Temperatur auf 80°C gesteigert wurde. Nach Beendigung der Dosierung wurde noch 30 min bei 80°C nachgerührt, mit 10,5 g (0,07 mol) Triethanolamin neutralisiert und filtriert. Man erhielt nach Entfernen von leichtflüchtigen Komponenten unter Wasserstrahl-Vakuum 542 g eines wasserklaren, hellfarbigen Produktes, dessen Zusammensetzung in der nachfolgenden Tabelle angegeben ist.

Beispiele 5 bis 9

Analog Beispiel 4 ließen sich auch die weiteren in der nachfolgenden Tabelle 2 angegebenen organischen Säuren als Katalysatoren einsetzen. In jedem Fall wurden wasserklare, farblose Produkte erhalten, deren Zusammensetzungen der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen sind.

25 Vergleichsbeispiele J und K

Analog zu Beispiel 4 wurde 3,8 g (0,02 mol) p-Toluolsulfonsäure bzw. 1,96 g (0,02 mol) Phosphorsäure eingesetzt. Die Produkte waren nach der Neutralisation dunkelbraun bis schwarz gefärbt.

35

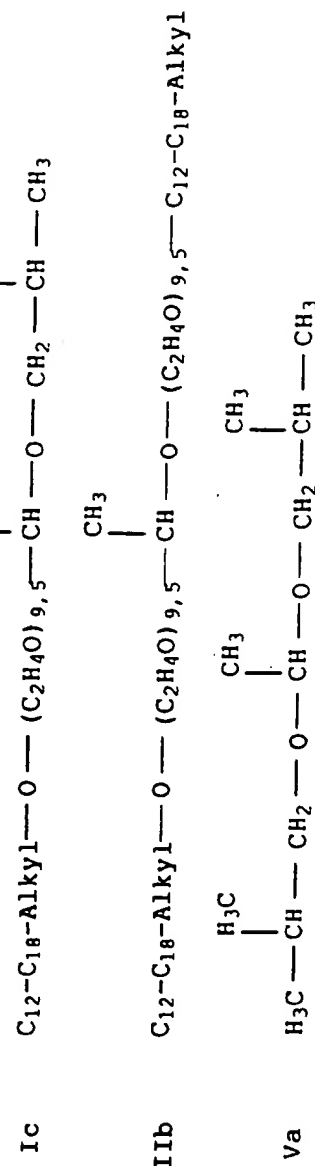
40

45

Tabelle 2
Zusammensetzungen und Umsetzungsparameter

| Beispiel Nr. | Katalysator | (pK _s -Wert) | Umsetzungs- temperatur [°C] | Nachrührzeit [h] | *Verbindung [Gew.-%] | | |
|--------------|---------------------|-------------------------|-----------------------------------|---------------------|----------------------|------|------|
| | | | | | Ib | IIa | V |
| 4 | Maleinsäure | (1,83) | 80 | 1,0 | 88,9 | 8,7 | 2,3 |
| 5 | Citronensäure | (3,08) | 94 | 10,0 | 93,7 | 5,5 | 0,7 |
| 6 | Oxalsäure | (1,23) | 85 | 0,25 | 82,2 | 13,3 | 4,4 |
| 7 | D,L-Weinsäure | (2,98) | 94 | 6,5 | 91,1 | 7,7 | 1,2 |
| 8 | Ameisensäure | (3,75) | 94 | 7,0 | 93,0 | 5,8 | 1,1 |
| 9 | Essigsäure | (4,75) | 94 | 9,0 | 92,2 | 6,0 | 1,8 |
| J | p-Toluolsulfonsäure | (-6,5) | 70 | 0,25 | 54,2 | 37,0 | 8,8 |
| K | Phosphorsäure | (2,15) | 90 | 0,25 | 49,8 | 39,7 | 10,4 |

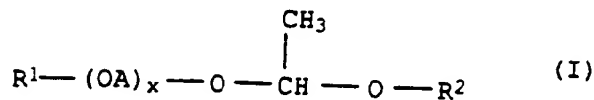
Strukturen der Komponenten:



Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-
ionischer Tenside mit Acetalstruktur, enthaltend

A) 70 bis 99 Gew.-% eines oder mehrerer unsymmetrischer
Acetale der allgemeinen Formel I



in der

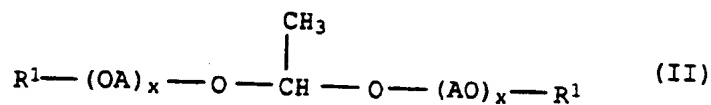
R^1 einen C_1 - bis C_{30} -Alkylrest, einen C_3 - bis
 C_{30} -Alkenylrest oder einen C_7 - bis C_{30} -Aralkylrest
oder -Alkarylrest bezeichnet,

R^2 einen C_1 - bis C_{10} -Alkylrest bedeutet,

A für eine 1,2-Alkylengruppe mit 2 bis 4 C-Atomen steht
und

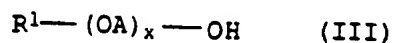
x Werte von 1 bis 50 annehmen kann, und

B) 1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer symmetrischer Acetale
der allgemeinen Formel II



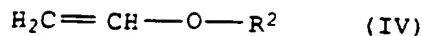
in der die Variablen R^1 , A und x die oben genannten Be-
deutungen haben,

durch Umsetzung von Alkoxyaten der allgemeinen Formel III

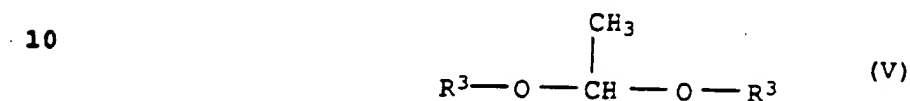


mit Vinylethern der allgemeinen Formel IV

17



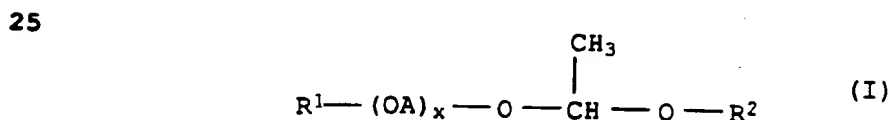
- 5 in Gegenwart von Protonensäuren oder Lewis-Säuren als Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart eines oder mehrerer Acetaldehyd-dialkylacetale der allgemeinen Formel V



- 15 in der R^3 einen C_1 - bis C_{10} -Alkylrest bezeichnet, wobei R^2 und R^3 dieselbe oder verschiedene Bedeutungen haben können, in einer Menge von 0,1 bis 20 mol der Verbindungen V pro Mol III durchführt.

2. Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-
20 ionischer Tenside mit Acetalstruktur, enthaltend

- A) 70 bis 99 Gew.-% eines oder mehrerer unsymmetrischer
Acetale der allgemeinen Formel I



- 30 in der

R^1 einen C_1 - bis C_{30} -Alkylrest, einen C_3 - bis C_{30} -Alkenylrest oder einen C_7 - bis C_{30} -Aralkylrest oder -Alkarylrest bezeichnet,

35

R^2 einen C_1 - bis C_{10} -Alkylrest bedeutet,

A für eine 1,2-Alkylengruppe mit 2 bis 4 C-Atomen steht
und

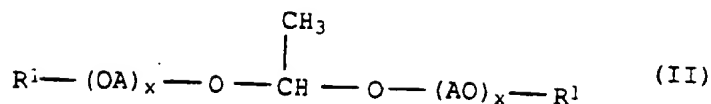
40

x Werte von 1 bis 50 annehmen kann, und

- B) 1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer symmetrischer Acetale
der allgemeinen Formel II

45

18

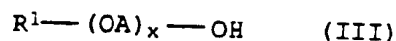


5

in der die Variablen R^1 , A und x die oben genannten Bedeutungen haben,

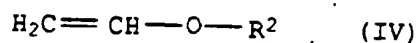
10

durch Umsetzung von Alkoxyaten der allgemeinen Formel III



15

mit Vinylethern der allgemeinen Formel IV



20

in Gegenwart von Protonensäuren als Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren organische Säuren mit einem pK_s -Wert von 1 bis 7, bezogen auf die erste Dissoziationsstufe der Säuren in Wasser, einsetzt.

25

3. Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-ionischer Tenside mit Acetalstruktur nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend

30

- A) 80 bis 95 Gew.-% der Verbindungen I und
- B) 5 bis 20 Gew.-% der Verbindungen II.

35

4. Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-ionischer Tenside mit Acetalstruktur nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Variable R^1 in den Verbindungen I und II einen C_8 - bis C_{20} -Alkylrest oder einen C_8 - bis C_{20} -Alkenylrest bezeichnet.

40

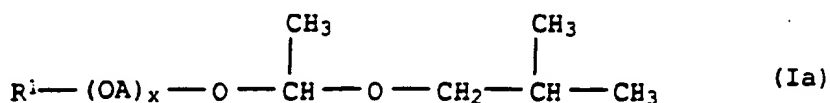
5. Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-ionischer Tenside mit Acetalstruktur nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei die Variable R^2 in den Verbindungen I einen verzweigten C_3 - oder C_4 -Alkylrest bedeutet.

45

6. Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-ionischer Tenside mit Acetalstruktur nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei die Variable A für eine Ethylengruppe steht und die Variable x Werte von 2 bis 15 annehmen kann.

19

7. Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-ionischer Tenside mit Acetalstruktur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Acetaldehyd-dialkylacetale V einsetzt, bei denen die Variable R^3 dieselbe Bedeutung wie R^2 hat.
8. Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-ionischer Tenside mit Acetalstruktur nach Anspruch 1 oder 7 unter Verwendung von Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure oder p-Dodecylbenzolsulfonsäure als Katalysator.
9. Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-ionischer Tenside mit Acetalstruktur nach den Ansprüchen 1, 7 oder 8 durch Umsetzung bei einer Temperatur von 30 bis 100°C.
10. Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-ionischer Tenside mit Acetalstruktur nach den Ansprüchen 1 oder 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das Acetaldehyd-dialkylacetal V im Reaktionsgefäß vorlegt und gleichzeitig Vinylether IV und eine Mischung aus Alkoxyolat III und Katalysator zudosiert.
11. Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-ionischer Tenside mit Acetalstruktur nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Fumarsäure oder Maleinsäure einsetzt.
12. Verfahren zur Herstellung von Gemischen schaumarmer nicht-ionischer Tenside mit Acetalstruktur nach Anspruch 2 oder 11 bei einer Temperatur von 50 bis 150°C.
13. Gemische schaumarmer nichtionischer Tenside mit Acetalstruktur, enthaltend
- A) 70 bis 99 Gew.-% eines oder mehrerer unsymmetrischer Acetale der allgemeinen Formel Ia



in der

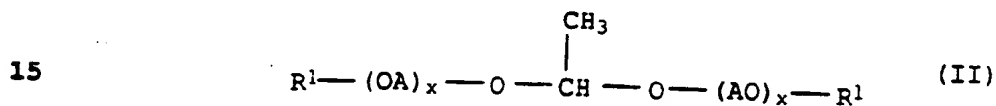
20

R^1 einen C_1 - bis C_{30} -Alkylrest, einen C_3 - bis C_{30} -Alkenylrest oder einen C_7 - bis C_{30} -Aralkylrest oder -Alkarylrest bezeichnet,

5 A für eine 1,2-Alkylengruppe mit 2 bis 4 C-Atomen steht und

x Werte von 1 bis 50 annehmen kann, und

10 B) 1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer symmetrischer Acetale der allgemeinen Formel II



in der die Variablen R^1 , A und x die oben genannten Bedeutungen haben.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 94/03631

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C43/315 C11D1/72 C08G65/32 C07C41/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C C08G C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | DE,A,22 52 186 (BASF) 16 May 1974 see the whole document, cited in the description --- | 1-13 |
| A | US,A,3 244 753 (R. E. LEARY) 5 April 1966 see the whole document, cited in the description --- | 1-13 |
| A | GB,A,1 052 301 (ROHM & HAAS) 7 April 1964 see claims; example 1 --- | 1-13 |
| A | EP,A,0 514 652 (BASF) 25 November 1992 see page 3, line 23 - line 26; claims ----- | 1-13 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 December 1994

Date of mailing of the international search report

- 4. 01. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wright, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 94/03631

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|---|--|
| DE-A-2252186 | 16-05-74 | BE-A- 806233 CH-A- 577444 FR-A, B 2204683 NL-A- 7314700 US-I- B409310 | 18-04-74 15-07-76 24-05-74 29-04-74 23-03-76 |
| US-A-3244753 | | NONE | |
| GB-A-1052301 | | BE-A- 646620 CA-A- 776153 FR-A- 1395977 NL-A- 6404098 | 16-10-64 19-10-64 |
| EP-A-0514652 | 25-11-92 | DE-A- 4113163 JP-A- 5117197 US-A- 5206443 | 05-11-92 14-05-93 27-04-93 |